

PL-9169

3/6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-325496

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/039	501		G03F 7/039	501
7/004	501		7/004	501
	503			503
H01L 21/027			H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願平8-141897

(22) 出願日 平成8年(1996)6月4日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 塘 洋一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

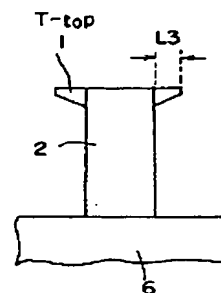
(57) 【要約】

【課題】 感光性組成物の失活、たとえば、光酸発生剤等の光感応性化合物の失活を防止して、良好なパターン形状を、効果的かつ容易に得ることができる感光性組成物を提供する。

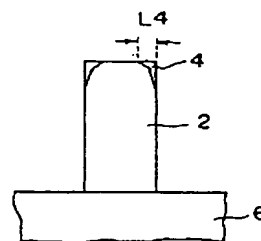
【解決手段】 光酸発生剤等の光感応性化合物を含有する感光性組成物、たとえば2成分系、または3成分系化学増幅型レジストにおいて、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種を含有させる。

形状不整模式的説明 (1)

(a)



(b)



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、

脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも 1 種を、単体あるいは混合物で、1 重量%以下の量で含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 2】 少なくとも 1 種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、

光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも 1 種と、活性基の少なくとも一部が保護基により保護され、かつ上記光酸発生剤が感光して発生する酸によってその保護基が外されて反応性が変化する保護基含有化合物が少なくとも 1 種と、

脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも 1 種とが含有されることを特徴とする感光性組成物。

【請求項 3】 上記脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩が、単体あるいは混合物で、1 重量%以下の量で含有されることを特徴とする請求項 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】 上記保護基含有化合物が、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の少なくとも一部が保護基により保護された化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 5】 少なくとも 1 種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、

ベース樹脂と、光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも 1 種と、上記光酸発生剤が感光して発生する酸によって溶解抑制性が変化する溶解抑制剤と、

脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも 1 種とが含有されることを特徴とする感光性組成物。

【請求項 6】 上記脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩が、単体あるいは混合物で、1 重量%以下の量で含有されることを特徴とする請求項 5 に記載の感光性組成物。

【請求項 7】 上記溶解抑制剤が、活性基の少なくとも一部が保護基により保護され、かつ上記光酸発生剤が感光して発生する酸によってその保護基が外されて反応性が変化する保護基含有化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の感光性組成物。

【請求項 8】 上記溶解抑制剤が、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の少なくとも一部が保護基により保護された化合物、もしくは、コレステロールの水酸基が保護基により保護された化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の感光性組成物。

【請求項 9】 上記溶解抑制剤が、N-O アセタール誘導体であることを特徴とする請求項 7 に記載の感光性組成物。

【請求項 10】 少なくとも 1 種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、

光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも 1 種と、樹脂成分と、

上記光酸発生剤が感光して発生する酸によって架橋反応を起こす架橋剤が少なくとも 1 種と、

脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも 1 種とが含有されることを特徴とする感光性組成物。

【請求項 11】 上記脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩が、単体あるいは混合物で、1 重量%以下の量で含有されることを特徴とする請求項 10 に記載の感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性組成物に関する。本発明の感光性組成物は、たとえば、電子材料（半導体装置等）の製造の際に用いるフォトリソグラフィ技術に使用するフォトレジストとして、利用することができるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 たとえば、半導体装置等の電子材料の分野では、ますますその微細化・集積化が進行している。たとえば半導体集積回路装置について言えば、その最小加工寸法は、いまやサブハーフミクロンと称される、0.5  $\mu\text{m}$  未満の寸法の領域に入っている。これに伴って、微細な加工が可能な露光光として、レーザー光を用いたフォトリソグラフィ技術が注目されており、特に、たとえば、KrF エキシマレーザーリソグラフィ技術が注目されている。

【0003】 このように極微細な加工を可能とするフォトリソグラフィ技術、たとえば上記 KrF エキシマレーザーリソグラフィ技術については、この波長領域（波長 248 nm）において感光する光感応性化合物であって、感光して生成した物質が触媒のように働いて次々と反応を引き起こす化合物が含有されている組成物材料がおもに用いられている。このような感光性組成物材料は、たとえば、化学増幅型レジストなどと称されているものである。

【0004】 このような感光性組成物材料には、代表的には、光酸発生剤が材料中に含まれており、光照射によって発生した酸を、触媒的に利用することにより反応を起こさせて、光照射部に現像剤（現像液）に可溶（ポジ型レジストの場合）の部位、あるいは不溶（ネガ型レジストの場合）の部位をつくり出すものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、この場合に発生する酸は、量が少なく、かつ、不安定である。一方、環境雰囲気（空気等）中や被加工材である基板上には、様々な物質が存在しており、発生した酸の機能を阻害する性質を持つものもある。たとえば、雰囲気中の塩基性ガス（アンモニアガスなど。あるいは、配管用樹脂の可塑剤に由来すると考えられている各種塩基性ガス

等。)は、発生した酸を失活させる。また、基板上の物質が触媒毒となって、酸の機能を阻害することがある。たとえば、基板上の絶縁材料であるたとえばシリコンナイトライドや、塗布ガラスであるたとえばBPSGや、あるいは金属化合物たとえばチタンナイトライドなどに、アンモニアや水などが吸着されていて、これが酸を失活させる場合がある。

【0006】上記したように、従来の技術にあっては、上記のごとき感光性組成物は、空気中のアミンなどの塩基性物質や、被加工材である基板上の触媒毒などによって失活しやすいという傾向がある。このような失活が起こると、所望の加工は達成できない。たとえばこの失活がレジスト表面で発生すると、ポジ型レジストの場合にはT-topと呼ばれるひだ状の形状不正が発生する。たとえば図1(a)に模式的に図示して符号1で示すのは、理想的には側面矩形状に形成されるべきレジストパターン2の上面にひさしのように生成したT-topである。また、ポジ型レジストの場合に、被加工材である基板においてこの失活が発生すると、裾引きの問題を引き起こす。同じく図2(a)に模式的に図示して符号3で示すのは、やはり理想的には側面矩形状に形成されるべきレジストパターン2の下部周辺に生成した裾引きである。ネガ型レジストの場合には、失活がレジスト表面で発生すると、図1(b)に模式的に図示して符号4で示すようなトップラウンディング(上部における丸まり)が生じる。またネガ型レジストの場合に失活が基板において発生すると、図2(b)に模式的に図示して符号5で示すようなアンダーカットが生じる。各図中、符号6で基板を示す。

【0007】上記の問題点を回避する手段として、種々の手段が考えられている。その一つに、はじめからアミン、あるいはアミンと酸の中和物(塩)をレジストに添加しておき、失活した酸を補ってやる方法が知られている。(J. Photopolymer Science and Technology, vol 8, # 4 (1995) 535-542)。

【0008】この場合には、NMP(N-メチルピロリドン)や、アミノフェノールなどを添加してやることになる。しかし、前者は、効果があまり高くない。また、後者は、波長248nmに少しではあるが吸収を有するため、たとえばKrFエキシマレーザーリソグラフィ技術については、感度的に有利でないという問題点を有する。

【0009】本発明は、上記従来技術の問題点を解決して、光感応性化合物を含有する感光性組成物において、失活の問題を効果的に解決することができて、雰囲気によらず、また被加工材によらずに良好なパターンの形成に用いることができる感光性組成物を提供することを目的とする。たとえば、光酸発生剤の失活に対して効果的に作用し、かつ、露光波長に対して吸収がなく、感度に

不利を及ぼさない感光性組成物を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る感光性組成物は、少なくとも1種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種を、単体あるいは混合物で、1重量%以下の量で含有することを特徴とする感光性組成物である。本明細書中、「脂肪族系アミン」とは、芳香環を含まないアミンであることを言う。この発明において、アミンあるいはアミンの塩は、これが1種の場合はその含有量が、2種以上の場合には、合わせた含有量が、感光性組成物全体(バインダー樹脂、その他の添加物がある場合はそれも含めて)の1重量%以下である。好ましくは、1重量%以下、0.01重量%以上である。

【0011】この発明によれば、少なくとも1種の光感応性化合物を含有する感光性組成物に対してアミンあるいはアミンの塩を含有させることの効果を、いかなる感光性組成物に対しても発揮させることができる。すなわち、従来は、光感応性化合物が光酸発生剤である場合に、必ずしも十分な効果が得られなかったが、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩を含有することにより、光感応性化合物、たとえば光酸発生剤(が生じさせる酸)の失活に対して、十分な効果をもたらすことができる。かつ、従来技術では、フォトリソグラフィ技術によっては用いにくいもので、たとえばKrFエキシマレーザーリソグラフィ技術については、感度的に有利でないという難点があったが、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩は、そのような場合に問題となる波長248nm領域での吸収がないので、感度低下も生じず、有利である。なお、特開平1-163734号公報には、エチレンジアミン化合物を配合した感光性組成物が記載されているが、この公報ではレジストの形状不整は問題とされておらず、不要な発色の防止に効果があるとされているのみであり、実際、光感応性化合物の失活、たとえば光酸発生剤の失活に対してはこの公報の技術は効果がないと考えられる。また、特開平6-43631号公報には、環境毒の影響の抑制のためにポリグリコール型界面活性剤をレジストに含有させる技術が開示されているが、これは脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩を含有させる場合の顕著な効果はもたらさない。またさらに、特開平7-196755号公報には、ベース樹脂としてフェノールノボラック樹脂を用いてこれに3級アミンを添加して反応させる技術が記載されているが、これはポジ型にもネガ型にも機能するレジストを得るための技術であって、本発明において脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩によってもたらされる効果と関係のないものである。

【0012】また、別の発明に係る感光性組成物は、少

なくとも1種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも1種と、活性基の少なくとも一部が保護基により保護され、かつ上記光酸発生剤が感光して発生する酸によってその保護基が外されて反応性が変化する保護基含有化合物が少なくとも1種と、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種とが含有されることを特徴とする感光性組成物である。この感光性組成物は、一般にポジ型に機能するもので、2成分系ポジ型レジストと称されるものとして用いることができる。

【0013】この発明によれば、光感応性化合物である光酸発生剤に対し、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩を含有させることによって、光酸発生剤（が生じさせる酸）の失活に対して、十分な効果がもたらされる。かつ、従来技術のたとえばKrFエキシマレーザーリソグラフィ技術について感度的に有利でないという難点についても、上述した発明と同様、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩を用いることで、感度低下が生じないという利点がもたらされる。

【0014】また、別の発明に係る感光性組成物は、少なくとも1種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、ベース樹脂と、光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも1種と、上記光酸発生剤が感光して発生する酸によって溶解抑止性が変化する溶解抑止剤と、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種とが含有されることを特徴とする感光性組成物である。この感光性組成物は、一般にポジ型に機能するもので、3成分系ポジ型レジストと称されるものとして用いることができる。

【0015】この発明によれば、やはり光感応性化合物である光酸発生剤に対し、その失活の対応を、十分効果的にとることができる。その他、上記した発明と同様の利点を有する。

【0016】また、別の発明に係る感光性組成物は、少なくとも1種の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも1種と、樹脂成分と、上記光酸発生剤が感光して発生する酸によって架橋反応を起こす架橋剤（たとえばヘキサメトキシメチルメラミン）が少なくとも1種と、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種とが含有されることを特徴とする感光性組成物である。この感光性組成物は、一般にネガ型に機能するものである。

【0017】この発明によれば、やはり光感応性化合物である光酸発生剤に対し、その失活の対応を、十分効果的にとることができる。その他、上記した発明と同様の利点を有する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明し、また、本発明の好ましい実施の形

態の具体例について、説明する。但し当然のことではあるが、本発明は図示実施の形態例に限定されるものではない。

【0019】本発明においては、少なくとも1種の光感応性化合物を含有する感光性組成物に、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種を、単体あるいは混合物で、1重量%以下の量で含有せしめる。1重量%以下の量で含有させることにより、必要で、十分な効果を得ることができる。好ましくは、0.01重量%以上、1重量%以下である。

【0020】あるいは、本発明においては、光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも1種と、活性基の少なくとも一部が保護基により保護され、かつ上記光酸発生剤が感光して発生する酸によってその保護基が外されて反応性が変化する保護基含有化合物が少なくとも1種と、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種を含有させて感光性組成物とする。これにより、光感応性化合物としての光酸発生剤の失活の問題を解消した、感光性組成物とすることができる。この感光性組成物は、一般にポジ型に機能するもので、光酸発生剤とこれにより生じた酸によって保護基が外されて一般に現像剤に対して可溶化するに至る化合物（一般にこのような性質をもつ樹脂成分）との2成分を必須とするところから2成分系ポジ型レジストと称されるものとして、用いることができる。その場合、この発明は、2成分系ポジ型レジストに脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種を添加した形態で実施できるものということができる。この感光性組成物は、いわゆる化学増幅型レジストとして、機能しうるものである。

【0021】この発明の実施において、上記保護基含有化合物が、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の少なくとも一部が保護基により保護された化合物であることは、好ましい一つの実施の態様である。

【0022】ポリヒドロキシスチレンの水酸基の少なくとも一部を保護する保護基としては、たとえば、 $t$ -BOC基（後記する例示の保護基の（1））、 $t$ -BOC-CH<sub>3</sub>基（後記する例示の保護基の（5））、THP基（後記する例示の保護基の（3））、 $i$ -PrOCO-基（後記する例示の保護基の（2））、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si-基（後記する例示の保護基の（4））、エチルビニルエーテル基などを、好ましく採用することができる。

【0023】また、光酸発生剤として、所望の波長において感光性を有し、酸を発生する各種の化合物を用いることができ、たとえば、後記の例示光酸発生剤を好ましく採用することができる。

【0024】あるいは、本発明においては、ベース樹脂と、光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも1種と、上記光酸発生剤が感光して発生する酸によって溶解

抑止性が変化する溶解抑止剤と、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種とを含有させて、感光性組成物とする。これにより、光感応性化合物としての光酸発生剤の失活の問題を解消した、感光性組成物とすることができる。この感光性組成物は、一般にポジ型に機能するもので、ベース樹脂と光酸発生剤と溶解抑止剤との3成分を必須とするところから3成分系ポジ型レジストと称されるものとして用いることができる。その場合、この発明は、3成分系ポジ型レジストに脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種を添加した形態で実施できるものということができる。この感光性組成物は、いわゆる化学増幅型レジストとして、機能するものである。

【0025】この発明の実施において、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部が保護されたもの、または無保護のポリヒドロキシスチレンと、溶解抑止剤として、ビスフェノールAの水酸基が保護されたもの、あるいは、コレステロールの水酸基が保護されたもの、あるいは、N-Oアセタール誘導体（たとえば、 $-(O-CH(\phi)R)-NR-CO-O-CH_2-CHR)-$ の構造をもつアセタール誘導体。ここでRは、各々異なってもよいアルキル基を表す。）のいずれかと、光酸発生剤とを含有させた3成分系組成物に、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種を添加した形態で実施できる。

【0026】あるいは、本発明においては、光感応性化合物として光酸発生剤が少なくとも1種と、樹脂成分と、上記光酸発生剤が感光して発生する酸によって架橋反応を起こす架橋剤（たとえばヘキサメトキシメチルメラミンや、後記光酸発生剤として例示の4-2の化合物や、また、 $C_6H_4(CCl_2)_2$ 、 $C_6H_4(CBr)_2$ 、など）が少なくとも1種と、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の少なくとも1種とを含有させて感光性組成物とする。これにより、光感応性化合物としての光酸発生剤の失活の問題を解消した、感光性組成物とすることができる。この感光性組成物は、一般にネガ型に機能するものである。この感光性組成物は、いわゆる化学増幅型レジストとして、機能するものである。

【0027】本発明の実施に際して、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩として、特に、多環性の化合物を用いてこれを添加するようにすれば、ドライエッチング耐性が大きい感光性組成物とすることができる。

【0028】本発明で用いる脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩は、芳香族環を含まないことが必須であるが、加えて、適当な溶媒に対して溶解性があり、かつ、樹脂のマトリックス中に展開したときに相分離して固化することなく、また、適当な融点を有し、容易には蒸発しないものであることが好ましい。

【0029】本発明の実施に際して、好ましく用いるこ

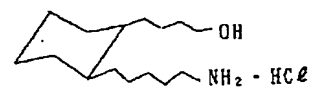
とができる脂肪族系アミン（または脂肪族系アミンの塩）は、以下に例示されるものである。以下の例示で、塩の形で表記していないものは、その塩も、好ましく用いることができる。

- ① 2-アミノ-シクロヘキサノールハイドロクロライド
  - ② 2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール
  - ③ 2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール
  - ④ 6-アミノ-2-エチル-1-ヘキサノール
  - ⑤ TRIS (trimethane)  
2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール
  - ⑥ 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール
  - ⑦ 3-amino nor-adamantane
  - ⑦' 3-amino nor-adamantane hydrochloride
  - ⑧ 2-aminoadamantane
  - ⑨ 1-aminoadamantane
  - 10 2-amino norbornene (hydrochloride)
  - 11 1, 5-dimethyl-hexylamine
  - 12 1-(3-aminopropyl)-2-pipecoline
  - 13 1-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidinone
- 以下に各化合物の構造式を示す。

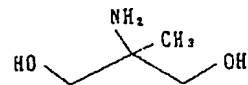
【0030】

【化1】

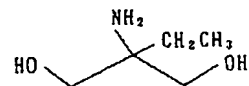
①



②



③



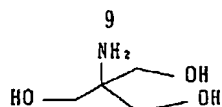
④



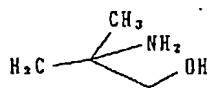
【0031】

【化2】

⑤



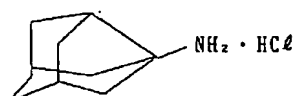
⑥



⑦



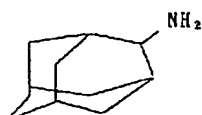
⑦'



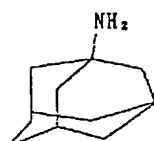
【 0 0 3 2 】

【 化 3 】

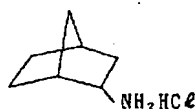
⑧



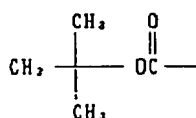
⑨



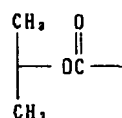
⑩



( 1 )



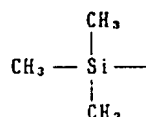
( 2 )



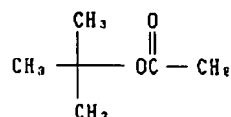
( 3 )



( 4 )



( 5 )



【 0 0 3 6 】 本発明の実施に際して、好ましく用いることができる光酸発生剤を、以下に例示する。

1-1 オニウム塩

2-1 O-ニトロベンジルエステル

3-1 N-iminosulfonates

3-2 1, 2-diazonaphthoquino 50

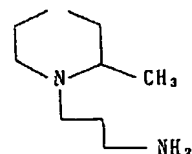
【 0 0 3 3 】

【 化 4 】

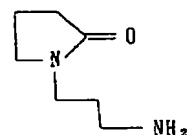
⑪



⑫



⑬



【 0 0 3 4 】 本発明の実施に際して、好ましく用いることができる保護基を、以下に例示する。以下に例示するのは、水酸基、たとえばフェノール性水酸基の保護基であるが、その他保護すべき基に応じて、適宜の保護基を用いることができる。

( 1 ) t-BOC基

( 2 ) i-PrOC基

( 3 ) THP基

( 4 ) TMS基

( 5 ) t-BOC-CH<sub>2</sub> 基

以下に各基の構造式を示す。

【 0 0 3 5 】

【 化 5 】

ne-4-sulfonates

3-3 α-sulfonyloxyketones

3-4 α-hydroxymethylbenzoic sulfonic acid esters

4-1 DDT誘導体

4-2 Tris-(trichloromethy

11

1) -S-triazines  
 4-3 trichloroacetophenone  
 5-1 disulfones  
 5-2 bis (arylsulfonyl) diazomethanes  
 1-1

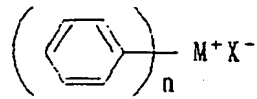
12

5-3 arylcarbonyl arylsulfonyl diazomethanes

以下に各化合物の構造式を示す。

【0037】

【化6】

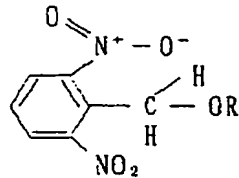


$n = 2, 3 \quad \text{M} = \text{I}, \text{S}$

$\text{X} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{BF}_4,$

$\text{PF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{etc.}$

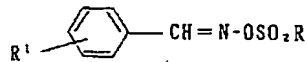
2-1



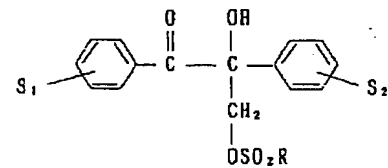
【0038】

【化7】

3-1



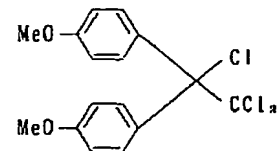
3-4



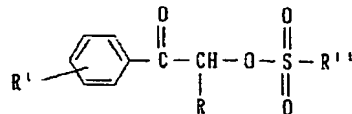
3-2



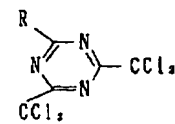
4-1



3-3



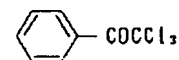
4-2



【0039】

【化8】

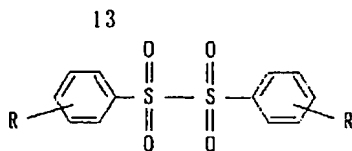
4-3



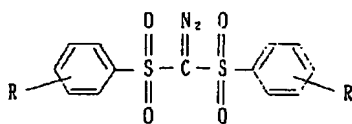
【0040】

【化9】

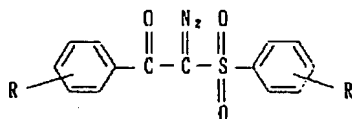
5 - 1



5 - 2



5 - 3



【0041】以下に具体的な実施の形態例について詳述することにより、本発明をさらに説明する。ただし本発明は、以下の形態例に限定されない。

#### 実施の形態例 1

この実施の形態例においては、2成分系化学増幅型ポジレジストとして、PHS（ポリヒドロキシスチレン、分子量10,000）の30%のフェノール性水酸基が、tBOC基（例示保護基の（1））で保護されたものに、光酸発生剤として、トリフェニルホスホトリフラート（例示の光酸発生剤の1-1において、 $n=3$ 、 $X=CF_3$ 、 $SO_3$ の場合の化合物）を5重量%含有させたものを用いた。

【0042】現像は、2.38重量% TMAH（トリメチルアンモニウムヒドロキシサイト）現像液を用いたパドル現像で行い、PEB（露光後バーク）は、すべて、120℃、1分とした。

【0043】露光は、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）を用いて、レチクルのパターンの縮小投影露光を行った。具体的には、ニコン株式会社製KrFエキシマレーザーステップXSR1505EX（NA=0.42、 $\sigma=0.5$ ）を用い、0.35 $\mu$ mライン・

14

アンド・パターンを有する5:1のレチクルを用いて、パターン転写露光を行った。

【0044】基板としては、参照用にベアシリコン基板を用いた。裾引き、あるいはアンダーカットの発生しやすい基板として、シリコンの上に、TiN（チタンナイトライド）を成膜したものを用いた。TiNは、光酸発生剤（がもたす酸）に対してこれを失活させる傾向がかなり大きいものである。具体的にはここでは、シリコンの上にTiN（チタンナイトライド）を300Å積層したものを用いた。評価としては、この例はポジ型レジストの場合であるので、レジストの裾引き（両側に発生）について、その裾引きの片側の長さ（ $\mu$ m）で示した（図2にL1で示す部分の長さである）。

【0045】また、環境雰囲気に対する試験としては、HMDs（ヘキサメチルジシラザン）を充填させたデシケーターに、1分放置することで、行った。評価としては、この例はポジ型レジストの場合であるので、レジストのT-top（両側に発生）について、そのT-topの片側の長さ（ $\mu$ m）で示した（図1にL3で示す部分の長さである）。

【0046】上記したポジレジストに、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩を添加したものと、これを添加しない場合（比較）のレジストを用いて、上記した条件で露光、現像を行い、得られたレジストの形状を比較した。次の表1及び表2に、添加した脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の種類（前記例示の化合物ナンバーで示す。以下の表においても同じ）と、得られた結果を示す。脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加量は、すべて0.5重量%とした。なお別途、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加量を、0.1重量%とした場合についても実施したが、ほぼ同様の結果が得られた。ただし、添加量を、0.01重量%とした場合の実施結果では、やや裾引きが多くなる傾向があった。

【0047】

【表1】



添加 化合物	発生した裾引きの量	HMDS 放置による寸法変 化量 (T-TOP)
①	0. 0 3	0. 0 4
②	0. 0 2	0. 0 5
③	0. 0 2	0. 0 5
④	0. 0 2	0. 0 5
⑤	0. 0 2	0. 0 4
⑥	0. 0 3	0. 0 5
⑦	0. 0 2	0. 0 3
⑧	0. 0 3	0. 0 3

【 0 0 4 8 】

【表 2】

添加 化合物	発生した裾引きの量	HMDS 放置による寸法変 化量 (T-TOP)
⑨	0. 0 3	0. 0 3
1 0	0. 0 3	0. 0 3
1 1	0. 0 4	0. 0 5
1 2	0. 0 4	0. 0 5
1 3	0. 0 3	0. 0 5
⑧ + 1 2	0. 0 3	0. 0 4
④ + 1 2	0. 0 3	0. 0 4
添加無し	ボトムがつながる	つながる

【 0 0 4 9 】 表より、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系 50 アミンの塩の添加の無い比較の場合には、裾引きについ

ては裾引きが長く延びてボトム（レジストパターン間の底部）がつながってしまい、T-topについてはやはりレジストパターンの頭頂部に生じたひさし状の不整部がつながってしまつて所望のパターン形状が得られないのに対し、本発明を適用した場合は、裾引き、食い込みといった形状不整が大幅に解消されていることがわかる。

【0050】また、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩のうちでも、①、⑦、⑧、⑨、（10）を添加したものは、ドライエッチング耐性が、5%向上（つまりその分、エッチング速度が遅くなる）していた。

【0051】なお、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加量と効果の関係は、次のようであった。すなわち、0.2重量%、0.35重量%の添加では、0.5重量%の場合とほぼ同様の感度が得られ、形状不整防止効果も同様であった。0.65重量%、0.8重量%、0.95重量%の添加で、形状不整防止効果は同様であったが、感度がやや劣化する傾向があったが、実用上差し支えない程度であった。1重量%を超えると、感度はかなり悪化し、0.5重量%の場合の10倍の感度劣化がみられた。

【0052】本実施の形態例によれば、以上のようにすることによって、耐環境性や、耐基板性のすぐれた、化学増幅型ポジ型感光性組成物を提供することができた。多環式化合物を利用すれば、ドライエッチング耐性の向上も可能だった。これらの材料を使用することにより、環境の清浄化処理（たとえばフィルター処理）の省略や、簡略化を行うことができる。また、基板の処理などを省略したり、簡単に済ませても、問題は生じない。すなわち、このような処理を省略ないしは、簡略化しても、寸法精度にすぐれ、かつ、断面形状にもT-topや裾引きなどの異常が生じない、レジストプロセスを実現することが、可能となったのである。

#### 【0053】実施の形態例2

この実施の形態例においては、3成分系化学増幅型ポジレジストとして、保護していないPHS（ポリヒドロキシシスチレン、分子量12,000）に、上記実施の形態

例1におけると同じ光酸発生剤を添加し、溶解抑止剤として、ビスフェノールAの水酸基をtBOC基（例示保護基の（1））で保護したものを、30重量%加えたものを用いた。

【0054】基板としては、実施の形態例1と同じく、参照用にベアシリコン基板を用い、裾引き、あるいはアンダーカットの発生しやすい基板として、シリコンの上に、TiN（チタンナイトライド）を成膜したのを用いた。具体的にはここでも、シリコンの上にTiN（チタンナイトライド）を300Å積層したのを用いた。評価としては、この例はポジ型レジストの場合であるので、レジストの裾引き（両側に発生）について、その裾引きの片側の長さ（μm）で示した（図2にL1で示す部分の長さである）。

【0055】また、環境雰囲気に対する試験としては、実施の形態例1と同じく、HMDS（ヘキサメチルジシラザン）を充填させたデシケーターに、1分放置することで、行った。評価としては、ポジ型レジストの場合にはレジストのT-top（両側に発生）について、そのT-topの片側の長さ（μm）で示した（図1にL3で示す部分の長さである）。

【0056】上記したポジレジストに、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩を添加したものと、これを添加しない場合（比較）のレジストを用いて、上記した条件で露光、現像を行い、得られたレジストの形状を比較した。次の表3及び表4に、添加した脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の種類と、得られた結果を示す。脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加量は、すべて0.5重量%とした。なお別途、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加量を、0.1重量%とした場合についても実施したが、ほぼ同様の結果が得られた。ただし、添加量を、0.01重量%とした場合の実施結果では、やや裾引きが多くなる傾向があった。

#### 【0057】

#### 【表3】

添加 化合物	発生した裾引きの量	HMD S 放置による寸法変 化量 ( T - T O P )
①	0 . 0 3	0 . 0 3
②	0 . 0 2	0 . 0 4
③	0 . 0 2	0 . 0 5
④	0 . 0 2	0 . 0 5
⑤	0 . 0 2	0 . 0 5
⑥	0 . 0 2	0 . 0 4
⑦	0 . 0 2	0 . 0 3
⑧	0 . 0 3	0 . 0 4

【 0 0 5 8 】

【 表 4 】

添加 化合物	発生した裾引きの量	HMD S 放置による寸法変 化量 ( T - T O P )
⑨	0 . 0 3	0 . 0 4
1 0	0 . 0 3	0 . 0 3
1 1	0 . 0 5	0 . 0 5
1 2	0 . 0 4	0 . 0 5
1 3	0 . 0 4	0 . 0 5
⑨ + 1 2	0 . 0 4	0 . 0 4
④ + 1 2	0 . 0 4	0 . 0 4
添加無し	ボトムがつながる	つながる

【 0 0 5 9 】 本実施の形態例においても、表より、脂肪 50 族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加の無い比

較の場合には、裾引きについては裾引きが長く延びてボトム（レジストパターン間の底部）がつながってしまい、T-Topについてはやはりレジストパターンの頭頂部に生じたひさし状の不整部がつながってしまつて所望のパターン形状が得られないのに対し、本発明を適用した場合は、裾引き、食い込みといった形状不整が大幅に解消されていることがわかる。

【0060】また、本実施の形態例においても、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩のうちでも、①、⑦、⑧、⑨、（10）を添加したものは、ドライエッチング耐性が、5%向上していた。

【0061】なお、添加量を増やすと、感度低下が著しくなった。最大、1重量%添加した場合、感度は、10倍に、悪くなった。

【0062】本実施の形態例によれば、以上のようにすることによって、耐環境性や、耐基板性のすぐれた、化学増幅型ポジ型感光性組成物を提供することができた。多環式化合物を利用すれば、ドライエッチング耐性の向上も可能だった。これらの材料を使用することにより、環境の清浄化処理（たとえばフィルター処理）の省略や、簡略化を行うことができる。また、基板の処理などを省略したり、簡単に済ませても、問題は生じない。すなわち、このような処理を省略ないしは、簡略化しても、寸法精度にすぐれ、かつ、断面形状にもT-topや裾引きなどの異常が生じない、レジストプロセスを実現することが、可能となったのである。

#### 【0063】実施の形態例3

この実施の形態例においては、ネガ型化学増幅型レジストとして、PHS（ポリヒドロキシスチレン、分子量4,000）に、架橋剤としてHMMM（ヘキサメトキシメチルメラミン）を20重量%、光酸発生剤として、トリストリクロロメチル-s-トリアジンを5重量%加えたものを用いた。この光酸発生剤であるトリクロロメチル-s-トリアジンは、例示の4-2のRがCCl<sub>3</sub>の場合の化合物である。

【0064】基板としては、実施の形態例1と同じく、参照用にベアシリコン基板を用い、裾引き、あるいはアンダーカットの発生しやすい基板として、シリコンの上に、TiN（チタンナイトライド）を成膜したものを用いた。具体的にはここでも、シリコンの上にTiN（チタンナイトライド）を300Å積層したものを用いた。評価としては、この例はネガ型レジストの場合であるので、レジスト下部のアンダーカット（食い込み）（両側に発生）について、そのアンダーカットの片側の長さ（μm）で示した（図2にL2で示す部分の長さである）。

【0065】また、環境雰囲気に対する試験としては、実施の形態例1と同様に、HMDS（ヘキサメチルジシラザン）を充填させたデシケーターに、1分放置することで、行った。評価としては、ネガ型レジストの場合であるので、レジスト上部のラウンディング（丸まり）（両側に発生）について、そのラウンディングの片側の長さ（μm）で示した（図1にL4で示す部分の長さである）。

【0066】上記したネガレジストに、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩を添加したものと、これを添加しない場合（比較）のレジストを用いて、上記した条件で露光、現像を行い、得られたレジストの形状を比較した。次の表5及び表6に、添加した脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の種類と、得られた結果を示す。脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加量は、すべて0.5重量%とした。なお別途、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加量を、0.1重量%とした場合についても実施したが、ほぼ同様の結果が得られた。ただし、添加量を、0.01重量%とした場合の実施結果では、ややアンダーカットが多くなる傾向があった。

【0067】

【表5】

添加 化合物	発生した食い込み（アンダ ーカット）の量	HMD S 放置による寸法変 化量（ラウンディング）
①	- 0 . 0 2	- 0 . 0 1
②	- 0 . 0 1	0
③	- 0 . 0 2	0
④	- 0 . 0 1	0
⑤	- 0 . 0 1	0
⑥	- 0 . 0 1	0
⑦	- 0 . 0 2	- 0 . 0 1
⑧	- 0 . 0 2	- 0 . 0 1

【 0 0 6 8 】

【表 6】

添加 化合物	発生した食い込み（アンダ ーカット）の量	HMD S 放置による寸法変 化量（ラウンディング）
⑨	- 0 . 0 2	- 0 . 0 1
1 0	- 0 . 0 2	- 0 . 0 1
1 1	- 0 . 0 1	- 0 . 0 1
1 2	- 0 . 0 1	- 0 . 0 1
1 3	- 0 . 0 2	- 0 . 0 1
⑧ + 1 2	- 0 . 0 2	0
④ + 1 2	- 0 . 0 2	0
添加無し	ボトムに食い込み、倒れる	頭部が丸まる

【 0 0 6 9 】 本実施の形態例においては、表より、脂肪 50 族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加の無い比

較の場合には、レジストパターン底部の食い込み（アンダーカット）については、ボトムの食い込みによりレジストパターンが倒れてしまい、レジストパターンの頭頂部のラウンディングについては、顕著な丸まりが生じて、所望のパターン形状が得られないのに対し、本発明を適用した場合は、レジストパターン底部の食い込み、レジストパターンの頭頂部のラウンディングといった形状不整が大幅に解消されていることがわかる。

【0070】また、本実施の形態例においても、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩のうちでも、①、⑦、⑧、⑨、（10）を添加したものは、ドライエッチング耐性が、5%向上していた。

【0071】なお、添加量を増やすと、感度低下が著しくなった。最大、1重量%をわずかに超えて添加した場合、感度は、10倍に、悪くなった。

【0072】本実施の形態例によれば、以上のようにすることによって、耐環境性や、耐基板性のすぐれた、化学増幅型ネガ型感光性組成物を提供することができた。ここでも、多環式化合物を利用すれば、ドライエッチング耐性の向上も可能だった。これらの材料を使用することにより、環境の清浄化処理（たとえばフィルター処理）や、基板の処理などを省略したり、簡単に済ませても、寸法精度にすぐれ、かつ、断面形状にも底部の食い込みや、頭頂部の丸まりなどの異常が生じない、レジストプロセスが、提供できる。

#### 【0073】実施の形態例 4

この実施の形態例は実施の形態例 1 の変形例であって、ここでは、2 成分系化学増幅型ポジレジストとして、PHS（ポリヒドロキシシスチレン、分子量 10,000）の 30% のフェノール性水酸基を、tBOC 基（例示保護基の（1））に替えて、t-BOC-CH<sub>3</sub> 基（例示の保護基の（5））、THP 基（例示の保護基の（3））、i-PrOCO-基（例示の保護基の（2））、（CH<sub>3</sub>）、-Si-基（例示の保護基の（4））、またはエチルビニルエーテル基で保護されたものをそれぞれ用い、光酸発生剤として、実施の形態例 1 と同じくトリフェニルホスホトリフラート（例示の光酸発生剤の 1-1 において、n=3、X=CF<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub> の場合の化合物）、または、例示の光酸発生剤の 2-1、3-1~3-4、4-1~4-3、5-1~5-3 をそれぞれ用いて 0.5 重量%含有させた組成物を用いて、実施の形態例 1 と同様に実施した。この結果、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加の効果について、実施の形態例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

#### 【0074】実施の形態例 5

この実施の形態例は実施の形態例 2 の変形例であって、

ここでは、3 成分系化学増幅型ポジレジストとして、保護していない PHS（ポリヒドロキシシスチレン、分子量 12,000）に、上記実施の形態例 4 におけると同じく各種の例示の光酸発生剤を添加するとともに、溶解抑制剤としては、ビスフェノール A の水酸基を tBOC 基で保護したものに替えて、コレステロールの水酸基が同様に保護されたものを用いて、その他は実施の形態例 2 と同じく、実施した。この結果、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加の効果について、実施の形態例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

#### 【0075】実施の形態例 6

この実施の形態例も実施の形態例 2 の変形例であって、ここでは、3 成分系化学増幅型ポジレジストとして、保護していない PHS（ポリヒドロキシシスチレン、分子量 12,000）に、上記実施の形態例 4 におけると同じく各種の例示の光酸発生剤を添加するとともに、溶解抑制剤としては、N-Oアセタール誘導体を用いて、その他は実施の形態例 2 と同じく、実施した。この結果、脂肪族系アミンあるいは脂肪族系アミンの塩の添加の効果について、実施の形態例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

#### 【0076】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、光酸発生剤等の光感応性化合物を含有する感光性組成物において、失活の問題を効果的に解決することができて、雰囲気によらず、また被加工材によらずに良好なパターンの形成に用いることができる組成物が得られた。また本発明によれば、光酸発生剤の失活に対して効果的に作用し、かつ、露光波長に対して吸収がなく、感度に不利を及ぼさない感光性組成物を提供することが可能ならしめられた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 レジストパターンの形状不整を説明する模式的断面図であり、ポジ型レジストの場合についての説明図である。

【図 2】 レジストパターンの形状不整を説明する模式的断面図であり、ネガ型レジストの場合についての説明図である。

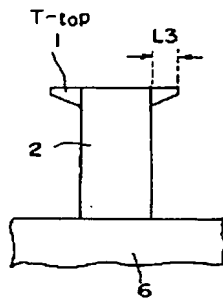
#### 【符号の説明】

1・・・レジストパターンの形状不整（T-top）、2・・・レジストパターン、3・・・レジストパターンの形状不整（裾引き）、4・・・レジストパターンの形状不整（ラウンディング、丸まり）、5・・・レジストパターンの形状不整（アンダーカット、食い込み）、6・・・基板。

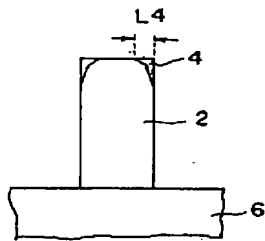
【図 1】

形状不整模式の説明 (1)

(a)



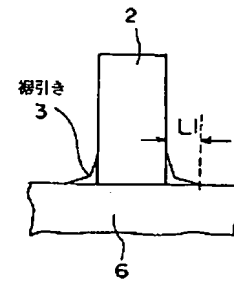
(b)



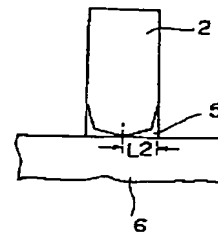
【図 2】

形状不整模式の説明 (2)

(a)



(b)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**